

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 157490 B

(21) Patentansøgning nr.: 1439/78

(51) Int.Cl.⁵ C 07 D 233/61
A 01 N 43/50

(22) Indleveringsdag: 31 mar 1978

(41) Alm. tilgængelig: 01 okt 1978

(44) Fremlagt: 15 jan 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 31 mar 1977 JP 35236/77 27 jul 1977 JP 89940/77

(71) Ansøger: *NIPPON SODA COMPANY LIMITED; No. 2-1; Ohtemachi 2-chome; Chiyoda-ku; Tokyo, JP

(72) Opfinder: Katsuyata *Ikura; JP, Kiyoshi *Katsuura; JP, Masaaki *Kataoka; JP, Akira *Nakada; JP, Masami *Mizuno; JP

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

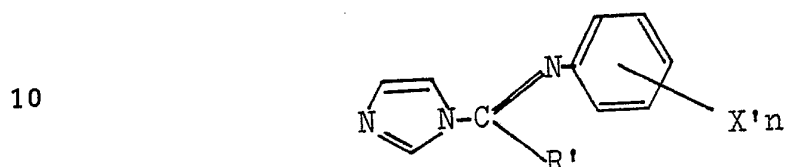
(54) **Imidazolforbindelser, fungicide produkter med indhold heraf samt fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe**

(56) Fremdragne publikationer

DK 157490 B

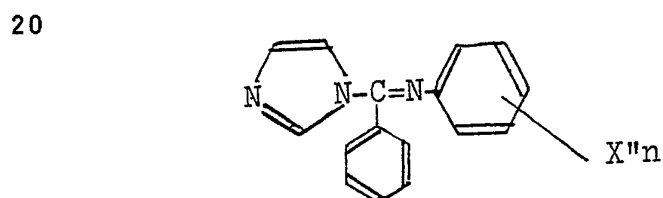
Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte imidazolforbindelser og metalkomplekser deraf, et fungicid produkt og en fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe.

- 5 I japansk offentliggørelsesskrift nr. 39674/77 er det anført, at nogle imidazolderivater har fungicid virkning. Imidazolderivaterne er angivet ved hjælp af den almene formel



hvor R' er alkyl, X' er halogen, nitro, lavere alkyl eller lavere alkoxy og n er 0, 1 eller 2.

- 15 I det japanske offentliggørelsesskrift nr. 46071/77 er det også angivet, at nogle andre imidazolderivater har fungicid virkning. Disse imidazolderivater er vist ved hjælp af den almene formel



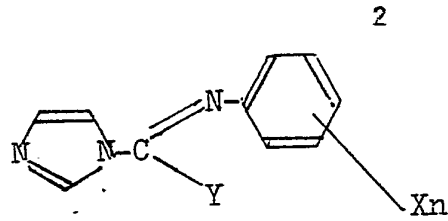
- 25 hvor X'' er methyl, chlor, brom, nitro eller triflourmethyl, og n er 1 eller 2.

Selv om disse kendte imidazolderivater har fungicid virkning, er virkningen ikke tilstrækkelig, og de er fytotoksiske for planter. Disse kendte forbindelser kan derfor ikke i praksis anvendes som fungicider.

30

Det har vist sig, at de her omhandlede hidtil ukendte imidazolforbindelser med den almene formel

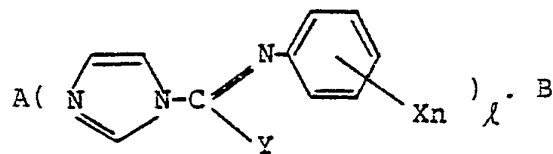
35



5 hvori X er den samme eller forskellige substituerter valgt fra
den gruppe, som består af halogen, (C₁₋₃)alkyl, nitro og
(C₁₋₃)halogenalkyl, n er en eller to, og Y er valgt fra den
10 gruppe, som består af (C₁₋₈)alkoxy(C₁₋₆)alkyl, (C₂₋₄)alkenyl-
oxy(C₂₋₆)alkyl, (C₇₋₁₃)phenoxyalkyl, methyl- eller chlosub-
stuteret (C₇₋₁₃)phenoxyalkyl og benzyl, med det forbehold, at
Xn er trifluormethyl i 2-stillingen og chlor i 4-stillingen,
når Y er benzyl, og

metalkomplekser af imidazolforbindelserne med formlen

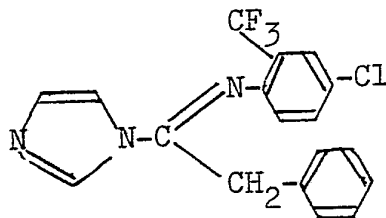
15



20 hvor A er et bivalent eller trivalent metalatom, B er en an-
ionkomponent af saltet og λ svarer til valenstallet for A i
saltet AB, har fremragende fungicid virkning og ikke er fyto-
toksiske over for planter.

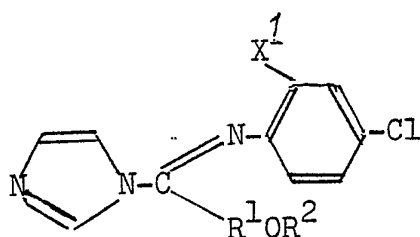
25 Foretrukne forbindelser som fungicider er forbindelsen med
formlen

30



og metalkomplekser deraf, og forbindelser med den almene for-
mel

35



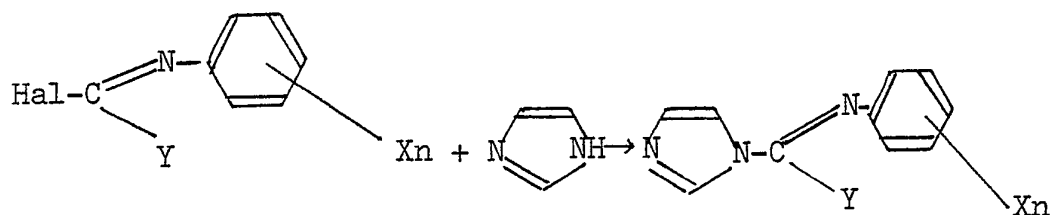
5

hvor X^1 er chlor eller trifluormethyl, R^1 er lavere alkylen med 1-2 carbonatomer såsom methylen, methylmethylen og ethylen, R^2 er lavere alkyl med 2-4 carbonatomer eller allyl, og metalkomplekser deraf.

10

Forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse kan fremstilles ved hjælp af den i det følgende viste reaktion:

15



20

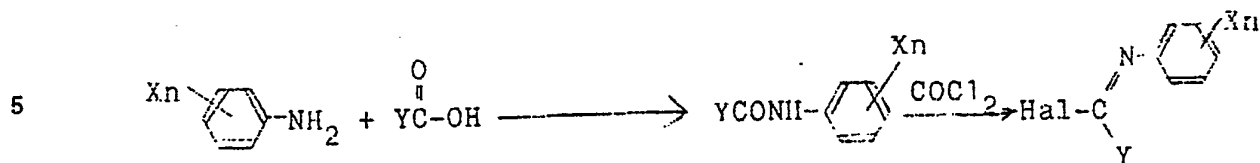
("Hal" betegner halogen).

25

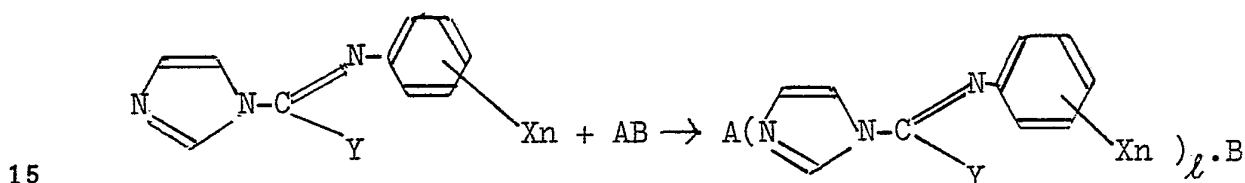
Reaktionen gennemføres i et inaktivt opløsningsmiddel i nærværelse af et alkalisk kondensationsmiddel, såsom natriumcarbonat, kaliumcarbonat, natriumhydroxid, natriummethylalkoholat, trimethylamin, triethylamin, pyridin eller piperidin. Som et inaktivt opløsningsmiddel kan anvendes chloroform, dichlormethan, benzen, toluen, xylen, chlorbenzen, acetonitril, acetone, dimethylsulfoxid, tetrahydrofuran, dimethylformamid eller dioxan. En temperatur i intervallet fra 0°C til reaktionsopløsningens kogepunkt, fortrinsvis en temperatur fra 40°C til kogepunktet, er almindeligvis tilfredsstillende. Reaktionen er sædvanligvis afsluttet efter 1 til 3 timers forløb. Efter endt reaktion vaskes reaktionsopløsningen med vand og tørres. Vaskning og tørring kan gennemføres efter erstatning af opløsningsmidlet om nødvendigt. Opløsningsmidlet destilleres så til opnåelse af den ønskede forbindelse.

35

Et udgangsmateriale for forbindelserne ifølge opfindelsen kan f.eks. fremstilles ved hjælp af den nedenfor viste reaktion:



10 Metalkomplekser ifølge den foreliggende opfindelse kan fremstilles ved følgende reaktion



20 (AB er et organisk eller uorganisk metalsalt, A er et bivalent eller trivalent metalatom, B en anionkomponent af saltet og l svarer til et antal af valenser af metalatom "A" i metalsaltet "AB").

25 Som metalsalt anvendes chloridet, sulfatet, nitrattet eller acetatet af kobber, zink, nikkel, kobolt, mangan, jern eller sølv. Kobbersulfat, kobberchlorid, zinkchlorid eller zinkacetat anvendes fortrinsvis. Når reaktionen gennemføres til fremstilling af metalkomplekserne, opløses imidazolderivatet i et inaktivt opløsningsmiddel, og der sættes et metalsalt dertil, og blandingen omrøres for at give mulighed for reaktion. Reak-

30 tionen gennemføres almindeligvis ved stuetemperatur i adskillige minutter. Som inaktivt opløsningsmiddel kan anvendes alle sådanne opløsningsmidler, som opløser imidazolderivatet og er blandbare med vand.

35 Der anvendes almindeligvis ethylacetat, methanol, acetonitril, dioxan eller tetrahydrofuran. Efter endt reaktion hældes reaktionsblandingen i n-hexan eller vand, og de udfældede krystaller filtreres fra til opnåelse af metalkomplekset ifølge den foreliggende opfindelse.

De fleste af metalkomplekserne har bedre fungicid virkning og bedre restvirkning end de tilsvarende fri imidazolderivater. Restvirkningen skal her forstås synonymt med "vedvarende effektivitet til bekæmpelse af plantesygdomme".

5

Som tidligere nævnt har det vist sig, at forbindelserne ifølge den foreliggende opfindelse har fungicid virkning, når de anvendes til at hindre beskadigelse af planter.

10 Sådanne forbindelser kan bekæmpe en lang række svampesygdomme på løv, frugt, stængler og rødder af voksende planter uden beskadigelse af værten.

De mange svampe, imod hvilke sådanne forbindelser er virksomme, kan repræsenteres af følgende:

15

Grå mug, sclerotia råd, sorte ben og pulvermeldug hos grøntsager, brun råd hos pærer, bladplet hos majs, skurv hos æbler og pærer, rust hos pærer, pulvermeldug hos æbler og rust hos

20 kornsorter, og forbindelserne er særligt effektive mod pulvermeldug, skurv og rust.

Det er også en fordel ved sådanne forbindelser, at de ikke er fytotoksiske over for planterne.

25

Det fungicide produkt ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved det i krav 2's kendetegnende del anførte.

Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse er ejendommelig ved det i krav 3's kendetegnende del anførte og den omfatter anvendelsen af et flydende eller fast produkt indeholdende en eller flere af de her omhandlede forbindelser som

30 aktiv komponent.

35 Forbindelsen kan anvendes direkte uden blanding med en egnet bærer.

Den aktive bestanddel i et fungicid produkt ifølge opfindelsen kan f.eks. fremstilles ved blanding med egnede bærere i en

form, som almindeligt anvendes til pesticide produkter, såsom et fugtbart pulver, emulgerbart koncentrat, pudremiddel, kornet produkt, vandopløseligt pulver og aerosol. Som faste bæ-
re kan f.eks. anvende bentonit, diatomjord, apatit, gips,
5 talkum, pyrophyllit, vermiculit og ler. Som flydende bærere kan f.eks. anvendes kerosen, mineralolie, jordolie, ekstrakti-
onsbenzin, xylene, cyklohexan, cyklohexanon, dimethylformamid, dimethylsulfoxid, alkohol, acetone, benzen og vand. Om ønsket
10 kan der tilsættes et overfladeaktivt middel til dannelse af et homogent og stabilt produkt.

I tilfældet med anvendelse af metalkomplekser ifølge opfindelsen som aktive bestanddele kan desuden anvendes blandingen af
15 tilsvarende frit imidazolderivat og metalsalt i stedet for metalkomplekset. Det fri imidazolderivat og metalsalt, såsom zinkchlorid, kobberchlorid eller kobbersulfat, kan nemlig blandes ved tilberedning af det fungicide produkt eller ved tilførsel til planterne. Metalholdige pesticider, såsom mancozeb, oxinekobber eller fetinhydroxid kan desuden blandes med
20 imidazolderivaterne, ligesom det ovennævnte metalsalt.

Koncentrationen af den aktive bestanddel i det fungicide produkt kan variere efter produkttype og er f.eks. 5-80 vægt%, fortrinsvis 20-80 vægt%, i fugtbare pulvere, 5-70 vægt%, fortrinsvis 10-50 vægt%, i emulgerbare koncentrat og 0,5-20 vægt%, fortrinsvis 1-10 vægt% i pudremidler.

Et fugtbart pulver eller emulgerbart koncentrat indeholdende en portion aktiv forbindelse kan suspenderes eller emulgeres i
30 vand og derpå sprøjtes på planternes løv eller stedet, der skal beskyttes.

Forbindelserne kan desuden anvendes i blanding med andre fungicider, insekticider, akaricider og herbicider.

35

De følgende eksempler 1-14 belyser fremstillingen af forbindelser ifølge den foreliggende opfindelse.

Eksempel 1.1- \bar{N} -(2-bromphenyl)-2-ethoxypropanimidoyl-7-imidazol

(Forbindelse nr. 3)

11 g 2'-brom-2-(ethoxy)propionanilid fik lov til at reagere med
5 8,4 g phosphorpentachlorid i 50 ml chloroform ved opvarmning af
opløsningen under tilbagesvaling i 30 minutter. Chloroform og
phosphoroxychlorid dannet som biprodukt blev derpå fjernet ved
destillation, og resten blev opløst i 40 ml acetonitril. Til op-
10 løsningsen blev sat 2,8 g imidazol og 4,1 g triethylamin, og blan-
dingen blev derpå opvarmet under tilbagesvaling i 3 timer. Efter
endt reaktion blev acetonitril afdestilleret, og resten blev op-
løst i 30 ml dichlormethan. Opløsningen blev vasket med vand adskil-
lige gange og tørret over vandfri magnesiumsulfat. Efter destilla-
15 tion af dichlormethan blev olieresten rensset ved hjælp af silicagel-
kromatografi med dichlormethan til fremstilling af 4 g af den øn-
skede forbindelse. ($n_D^{25} = 1,5870$).

Eksempel 2.20 1- \bar{N} -(2,4-dichlorphenyl)-2-propoxypropanimidoyl-7-imidazol

(Forbindelse nr. 9)

7,5 g 2',4'-dichlor-2-(propoxy)propionanilid fik lov til at reagere
med 5,6 g phosphorpentachlorid i 40 ml chloroform ved opvarmning af
opløsningen under tilbagesvaling i 30 minutter. Chloroform og phos-
25 phoroxychlorid dannet som biprodukt blev derpå fjernet ved destil-
lation under reduceret tryk, og resten blev opløst i 40 ml acetoni-
tril. Til opløsningen blev der sat 1,9 g imidazol og 2,7 g triethyl-
amin, og blandingen blev opvarmet under tilbagesvaling i 3 timer.
Efter endt reaktion blev reaktionsopløsningen behandlet som anført
30 i eksempel 1, og der blev opnået 4 g af den ønskede forbindelse.
(Smp. 68-69,5°C).

Eksempel 3.35 1- \bar{N} -(4-chlor-2-trifluormethylphenyl)-2-allyloxypropanimidoyl-7-imidazol

(Forbindelse nr. 11)

9,3 g 4'-chlor-2'-trifluormethyl-2-(allyloxy)propionanilid fik lov til at reagere med 6,3 g phosphorpentachlorid i 40 ml chloroform ved opvarmning af opløsningen under tilbagesvaling i 30 minutter. Chloroform og phosphoroxyclorid blev derpå fjernet ved destillation, og resten blev opløst i 40 ml acetonitril. Til opløsningen blev sat 2,1 g imidazol og 3 g triethylamin, og blandingen blev derpå opvarmet under tilbagesvaling i 3 timer. Efter endt reaktion blev reaktionsopløsningen behandlet som angivet i eksempel 1, og der blev opnået 5 g af den ønskede forbindelse. ($n_D^{25} = 1,5440$).

Eksempel 4.

1- \bar{N} -(2,4-dichlorphenyl)-2-butoxypropanimidoyl-7-imidazol
(Forbindelse nr. 19)

8,8 g 2',4'-dichlor-2-(butoxy)propionanilid fik lov til at reagere med 6,4 g phosphorpentachlorid i 40 ml chloroform ved opvarmning af opløsningen under tilbagesvaling i 30 minutter. Chloroform og phosphoroxychlorid blev derpå fjernet ved destillation, og resten blev opløst i 40 ml acetonitril. Til opløsningen blev sat 2,1 g imidazol og 3 g triethylamin, og blandingen blev derpå opvarmet under tilbagesvaling i 3 timer. Efter endt reaktion blev den samme behandling som angivet i eksempel 1 gennemført til fremstilling af 4,5 g af den ønskede forbindelse ($n_D^{25,5} = 1,5682$).

Eksempel 5.

1- \bar{N} -(2,4-dichlorphenyl)-3-propoxypropanimidoyl-7-imidazol.
(Forbindelse nr. 36)

6,9 g 2',4'-dichlor-3-(propoxy)propionanilid og 8 g triethylamin blev opløst i 30 ml chloroform, og 3,7 g phosgen blev tilsat ved 0 til 10°C under køling med is. Efter forhøjelse af opløsningens temperatur til stuetemperatur blev opløsningen omrørt i 2 timer, og derefter blev der tilsat 2 g imidazol dertil. Blandingens blev opvarmet under tilbagesvaling i 2 timer. Efter endt reaktion blev den resulterende reaktionsopløsning afkølet til stuetemperatur, vasket med vand og tørret over vandfri magnesiumsulfat. Fjernelse af chloroform fra opløsningen ved destillation gav 7,7 g af den ønskede forbindelse. ($n_D^{29} = 1,5688$).

Eksempel 6.

1-N-(4-chlor-2-trifluormethylphenyl)-2-propoxyacetimidoyl-7-imidazol
(Forbindelse nr. 37)

12,6 g 4'-chlor-2'-trifluormethyl-2-(propoxy)acetanilid og 12,9 g
5 triethylamin blev opløst i 80 ml chloroform, og opløsningen af 6,4 g
phosgen i 30 ml chloroform blev dryppet dertil.

Opløsningen blev omrørt i 1 time ved stuetemperatur, og efter til-
sætning af 4,4 g imidazol dertil, blev blandingen omrørt i 15 timer
10 ved stuetemperatur. Efter reaktionens afslutning blev chloroform
fjernet ved destillation. Den opnåede rest blev opløst i n-hexan,
og opløsningen blev vasket med vand og tørret over vandfri magne-
siumsulfat. Efter fjernelse af n-hexan ved destillation blev resten
renset ved silicagelkromatografi til fremstilling af 9,8 g af den
15 ønskede forbindelse. (Smp. 66-66,5°C)

Eksempel 7.

1-N-(4-chlor-2-trifluormethylphenyl)-sec-butoxyacetimidoyl-7-imidazol
(Forbindelse nr. 39)

20 7 g 4'-chlor-2'-trifluormethyl-sec-butoxyacetanilid fik lov til at
reagere med 5,2 g phosphorpentachlorid i 50 ml benzen ved opvarmning
af opløsningen under tilbagesvaling i en time. Benzen og phosphor-
oxychlorid blev derpå fjernet ved destillation under reduceret tryk
og det resterende olieagtige produkt blev opløst i 50 ml chloroform
25 Til opløsningen blev sat 1,7 g imidazol og triethylamin, og blandingen
blev derpå opvarmet i 1 time ved 50°C under omrøring.

Efter endt reaktion blev opløsningen vasket med vand og tørret, og
chloroform blev fjernet ved destillation. Resten blev renset ved
30 silicagelkromatografi til fremstilling af 1,85 g af den ønskede
forbindelse. ($n_D^{21} = 1,5378$).

Eksempel 8.

1-N-(4-chlor-2-trifluormethylphenyl)-2-ethoxyacetimidoyl-7-imidazol
(Forbindelse nr. 40)

35 10 g 4'-chlor-2'-trifluormethyl-2-(ethoxy)acetanilid og 10,8 g tri-
ethylamin blev opløst i 80 ml chloroform, og opløsningen af 5,3 g
phosgen i 30 ml chloroform blev dryppet dertil.

Efter omrøring af opløsningen i en time ved stuetemperatur blev der tilsat 2,9 g imidazol, og blandingen blev omrørt i 15 timer ved stuetemperatur. Efter endt reaktion blev chloroform fjernet ved destillation, og resten blev opløst i n-hexan. Opløsningen blev vasket med vand og tørret over vandfri magnesiumsulfat. Fjernelse af n-hexan fra opløsningen ved destillation gav 10,2 g af den ønskede forbindelse. (Smeltepunkt 49-52°C).

Eksempel 9.

10 1- \overline{N} -(2,4-dichlorphenyl)-4-chlor-2-methylphenoxyacetimidoyl \overline{I} /imidazol
(Forbindelse nr. 43)

3,4 g 2',4'-dichlor-(4-chlor-2-methylphenoxy)acetanilid fik lov til at reagere med 2,3 g phosphorpentachlorid i 40 ml benzen ved opvarmning af opløsningen under tilbagesvaling i 1 time. Benzen og phosphoroxychlorid blev derpå fjernet ved destillation under reduceret tryk, og det resterende olieagtige produkt blev opløst i 40 ml chloroform. Til opløsningen blev sat 0,75 g imidazol og 1,1 g triethylamin, og blandingen blev omrørt i 1 time ved 50°C. Efter endt reaktion blev der gennemført samme behandling som angivet i eksempel 7 til fremstilling af 1,1 g krystaller af den ønskede forbindelse. (Smeltepunkt 84-86°C).

Eksempel 10.

25 1- \overline{N} -(4-chlor-2-trifluormethylphenyl)-3-ethoxypropanimidoyl \overline{I} /imidazol
(Forbindelse nr. 46)

6,5 g 4'-chlor-2'-trifluormethyl-2-(ethoxy)propionanilid fik lov til at reagere med 4,9 g phosphorpentachlorid i 30 ml chloroform under tilbagesvaling i en time. Chloroform og phosphoroxychlorid blev derpå fjernet ved destillation under reduceret tryk. Til resten blev sat 3,2 g imidazol og 30 ml acetonitril, og blandingen blev opvarmet i 30 minutter under tilbagesvaling. Efter endt reaktion blev acetonitril fjernet ved destillation, og resten blev opløst i dichlormethan. Opløsningen blev vasket med vand og tørret over vandfri magnesiumsulfat. Efter fjernelse af opløsningsmidlet fra opløsningen ved destillation, blev resten rensset ved hjælp af aluminiumoxid-søjlekromatografi til fremstilling af 3,5 g af den ønskede forbindelse. (Smeltepunkt 61-62°C).

Eksempel 11.

1- \overline{N} -(4-chlor-2-trifluormethylphenyl)-phenylacetimidoyl \overline{I} imidazol
(Forbindelse nr. 56)

3,5 g N-(4-chlor-2-trifluormethylphenyl)-phenylacetamid fik lov
til at reagere med 2,6 g phosphorpentachlorid i 40 ml benzen ved
5 tilbagesvaling af blandingen. Efter endt reaktion blev benzen og
phosphoroxychlorid afdampet. Det resulterende N-(4-chlor-2-tri-
fluormethylphenyl)-phenylacetimidoylchlorid blev opløst i 50 ml
acetonitril, og 0,85 g imidazol blev sat dertil under omrøring.

10 Til den resulterende opløsning blev der lidt efter lidt sat 1,3 g
triethylamin under afkøling, og opløsningen blev holdt ved
60°C i 30 minutter. Efter fjernelse af acetonitril ved destillation
blev resten opløst i 60 ml dichlormethan, og opløsningen blev vasket
15 med vand og derpå tørret. Et olieagtigt produkt opnået ved destil-
lation af dichlormethan fra opløsningen blev rensset ved hjælp af
silicagel-søjlekromatografi til fremstilling af 2,1 g af den øn-
skede forbindelse. (Smp. 79-81°C).

Eksempel 12.

20 Bis \overline{I} -{N-(2,4-dichlorphenyl)-2-propoxypropanimidoyl \overline{I} }-imidazol \overline{I} -
kobberchlorid
(Forbindelse nr. 57)

1 g 1-{N-(2,4-dichlorphenyl)-2-propoxypropanimidoyl \overline{I} }-imidazol
25 blev opløst i 5 ml methanol og 0,5 g vandfri kobberchlorid blev
tilsat. Blandingens blev omrørt i 5 minutter ved stuetemperatur og
derpå hældt i 100 ml vand til udfældning af krystaller. Frafiltre-
rede krystaller blev vasket med vand og derpå med n-hexan. Kry-
stallerne blev tørret under reduceret tryk til fremstilling af
30 1 g af det ønskede kompleks (smeltepunkt 165-169°C).

Eksempel 13.

Bis \overline{I} -{N-(2,4-dichlorphenyl)-2-propoxypropanimidoyl \overline{I} }-imidazol \overline{I} -
zinkchlorid
(Forbindelse nr. 58)

35 Reaktionen af 2 g 1- \overline{N} -(2,4-dichlorphenyl)-2-propoxypropanimidoyl \overline{I}
imidazol med 0,5 g vandfri zinkchlorid blev gennemført som anført
i eksempel 12 til fremstilling af 2 g af det ønskede kompleks.
(Smeltepunkt 157-158°C).

Eksempel 14.

Bis[1-(4-chlor-2-trifluormethylphenyl)-phenylacetimidoyl]-
imidazol/kobberchlorid

5 (Forbindelse nr. 82)

Reaktionen af 2 g 1-(4-chlor-2-trifluormethylphenyl)-phenyl-
acetimidoyl-imidazol med 0,5 g vandfri kobberchlorid blev gen-
gennemført som anført i eksempel 12, bortset fra, at der blev
anvendt ethylacetat i stedet for methanol som reaktionsmiddel
10 til fremstilling af det ønskede kompleks (smeltepunkt 105-108°C).

Eksempler på forbindelser ifølge den foreliggende opfindelse er
angivet i tabellerne 1 og 2.

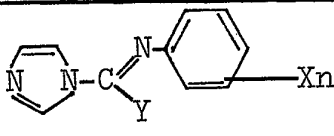
15

20

25


30

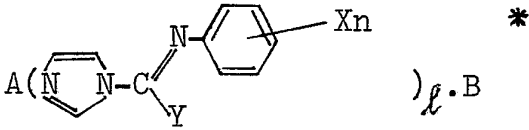
35


Forbindelse Nr.			Fysisk Konstant (smeltepunkt) ^o C.
	Xn	Y	
1	2-F	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_D^{23,5} 1,5585$
2	2-Br	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-} \langle \text{benzene ring} \rangle \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_D^{26} 1,6222$
3	"	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_D^{25} 1,5870$
4	2,4-Cl ₂	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-CH}_3 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7^n \end{array}$	$n_D^{21} 1,5800$
5	"	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_D^{24} 1,5833$
6	2-CF ₃ -4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-CH}_3 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7^n \end{array}$	$n_D^{21} 1,5430$
7	"	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_D^{21} 1,5340$
8	2,4-Br ₂	"	$n_D^{25} 1,6090$
9	2,4-Cl ₂	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_3\text{H}_7^n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Smp. 68-69,5 ^o C
10	"	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-CH}_2\text{CH=CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_D^{25} 1,5705$
11	2-CF ₃ -4-Cl	"	$n_D^{22} 1,5440$
12	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_D^{22} 1,5620$
13	2-NO ₂	"	[73-76]
14	2-CF ₃	"	$n_D^{23,5} 1,5292$
15	2-Br-4-NO ₂	"	[160-161]
16	2-Cl	"	$n_D^{25,5} 1,5720$

17	2-CF ₃ -4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_3\text{H}_7^n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_{\text{D}}^{25,5} 1,5300$
18	2-Br	"	$n_{\text{D}}^{25,5} 1,5820$
19	2,4-Cl ₂	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_4\text{H}_9^n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_{\text{D}}^{25,5} 1,5682$
20	2-CF ₃ -4-Cl	"	$n_{\text{D}}^{25,5} 1,5295$
21	2-Cl-5-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_{\text{D}}^{25} 1,5668$
22	2,4-Cl ₂	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_3\text{H}_7^i \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_{\text{D}}^{27,5} 1,5700$
23	2-CF ₃ -4-Cl	"	$\overline{86-87}$
24	2,4-Cl ₂	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_4\text{H}_9^i \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_{\text{D}}^{27,5} 1,5684$
25	2-CF ₃ -4-Cl	"	$n_{\text{D}}^{27,5} 1,5275$
26	3,4-Cl ₂	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_{\text{D}}^{28} 1,5782$
27	2-C ₂ H ₅	"	$n_{\text{D}}^{27} 1,5541$
28	2-NO ₂ -4-Cl	"	$n_{\text{D}}^{27} 1,5959$
29	2-NO ₂ -6-CH ₃	"	$n_{\text{D}}^{27} 1,5799$
30	4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_4\text{H}_9^n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_{\text{D}}^{26} 1,5690$
31	2-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-C}_3\text{H}_7^n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_{\text{D}}^{31,5} 1,5650$
32	2,4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$n_{\text{D}}^{24} 1,6171$
33	2-CF ₃ -4-Cl	"	$\overline{90-93}$
34	"	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-CHC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$n_{\text{D}}^{20} 1,5382$

35	2,4-Cl ₂	$\begin{array}{c} \text{-CH-O-CHC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	n_D^{26} 1,5692
36	2,4-Cl ₂	$\text{-(CH}_2)_2\text{-O-C}_3\text{H}_7^n$	n_D^{29} 1,5688
37	2-CF ₃ -4-Cl	$\text{-CH}_2\text{-O-C}_3\text{H}_7^n$	Smp. 66-66,5°C
38	2,4-Cl ₂	"	n_D^{27} 1,5765
39	2-CF ₃ -4-Cl	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-O-CHC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n_D^{34} 1,5292
40	"	$\text{-CH}_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$	/49-527
41	2,4-Cl ₂	"	n_D^{21} 1,5962
42	2-CF ₃ -4-Cl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH}_2\text{-O-} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{-Cl} \end{array}$	n_D^{20} 1,5875
43	2,4-Cl ₂	"	/84-867
44	"	$\text{-(CH}_2)_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$	n_D^{20} 1,5952
45	2-CF ₃ -4-Cl	$\text{-(CH}_2)_2\text{-O-C}_3\text{H}_7^n$	n_D^{21} 1,5463
46	"	$\text{-(CH}_2)_2\text{-O-C}_2\text{H}_5$	/61-627
47	"	$\text{-CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9^n$	n_D^{23} 1,5369
48	"	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-O-CH-C}_3\text{H}_7^n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	n_D^{22} 1,5295
49	2,4-Cl ₂	"	n_D^{22} 1,5705
50	"	$\text{-CH}_2\text{-O-C}_4\text{H}_9^n$	$n_D^{22,5}$ 1,5765
51	2-CF ₃ -4-Cl	$\text{-CH}_2\text{-O-C}_5\text{H}_{11}^n$	$n_D^{22,5}$ 1,5300
52	2,4-Cl ₂	"	$n_D^{22,5}$ 1,5717
53	2-CF ₃ -4-Cl	$\text{-CH}_2\text{-O-C}_3\text{H}_7^i$	$n_D^{22,5}$ 1,5365

54	2,4-Cl ₂	-CH ₂ -O-C ₃ H ₇ ⁱ	52-537
55	2-CF ₃ -4-Cl	-CH ₂ -O-C ₈ H ₁₇ ⁿ	n _D ²⁴ 1,5225
56	"	-CH ₂ - 	Smp. 79-81°C

Forbindelse nr.				Fysisk Konstant (smeltepunkt) ^o C
	Xn	Y	AB	
57	2,4-Cl ₂	-CH-O-C ₃ H ₇ ⁿ CH ₃	CuCl ₂	[165-169]
58	"	"	ZnCl ₂	[157-158]
59	"	"	CuSO ₄	[90-94]
60	2-CF ₃ -4-Cl	"	ZnCl ₂	[48-53]
61	"	-CH-O-C ₂ H ₅ CH ₃	"	[71-75]
62	"	-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	"	[52-56]
63	"	"	CuSO ₄	[91-94]
64	"	-(CH ₂) ₂ -O-C ₂ H ₅	"	[138-141]
65	2-CF ₃ -4-Cl	-CH ₂ -O-C ₄ H ₉ ⁿ	ZnCl ₂	[58-64]
66	"	-CH ₂ -O-C ₃ H ₇ ⁿ	CuSO ₄	[77-81]
67	"	"	ZnCl ₂	[71-74]
68	"	-CH-O-CHC ₂ H ₅ CH ₃ CH ₃	CuSO ₄	[76-78]
69	"	"	ZnCl ₂	[64-66]
70	2,4-Cl ₂	-CH ₂ -O-C ₄ H ₉ ⁿ	CuSO ₄	[117-120]
71	"	-CH ₂ -O-C ₅ H ₁₁ ⁿ	"	[103-108]
72	2-CF ₃ -4-Cl	-CH ₂ -O-C ₃ H ₇ ⁱ	"	[81-86]

73	2,4-Cl ₂	-CH ₂ -O-C ₃ H ₇ ⁱ	CuSO ₄	/132-138/
74	2-CF ₃ -4-Cl	-CH ₂ -O-C ₅ H ₁₁ ⁿ	"	/144-151/
75	"	"	ZnCl ₂	/55-64/
76	"	-CH ₂ -O-C ₃ H ₇ ⁱ	"	/83-88/
77	2,4-Cl ₂	-CH ₂ -O- $\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$ -C ₃ H ₇ ⁿ	CuSO ₄	/78-80/
78	2-CF ₃ -4-Cl	"	"	/74-76/
79	2,4-Cl	-CH-O-C ₃ H ₇ ⁿ	FeCl ₃	/50-56/
80	"	"	Cu(CH ₃ COO) ₂	/138-141/
81	"	"	Zn(CH ₃ COO) ₂	/128-130/
82	2-CF ₃ -4-Cl	-CH ₂ - 	CuCl ₂	/105-108/
83	"	"	Zn(CH ₃ COO) ₂	/42-46/

"i" svarer til et antal af valensen af metalatom "A" i metalsaltet "AB".

I tabellerne 1 og 2 er foretrukne fungicide forbindelser forbindelserne nr. 9, 11, 17, 22, 23, 34, 36, 37, 38, 39, 40, 56 og metalkomplekser deraf, såsom forbindelserne nr. 57, 58, 59, 62, 63, 82 og 83.

5

Nogle eksempler på fungicide produkter ifølge opfindelsen er anført i det følgende:

Eksempel 15.

10

Fugtbart pulver

	Vægtdele
Forbindelse nr. 9	40
15 Diatoméjord	53
Højere alkylsulfat	4
Alkylnaphthalen sulfonsyre	3

Disse blandes homogent og reduceres til fine partikler til fremstilling af et fugtbart pulver indeholdende 40% af den aktive bestanddel. I brug fortyndes pulveret til en ønsket koncentration med vand og påsprøjtes som en suspension.

20

Eksempel 16.

25

	Vægtdele
<u>Emulgerbart koncentrat</u>	
Forbindelse nr. 56	30
Xylen	33
Dimethylformamid	30
30 Polyoxyethylenalkylallylether	7

Disse blandes og opløses til fremstilling af et emulgerbart koncentrat indeholdende 30% af den aktive bestanddel. I brug fortyndes koncentratet til en ønsket koncentration og påsprøjtes derpå som en emulsion.

35

Eksempel 17.

<u>Pudremiddel</u>	<u>Vægtdele</u>
Forbindelse nr. 62	10
5 Talkum	89
Polyoxyethylenalkylallylether	1

Disse blandes homogent og reduceres til en fin partikelstørrelse til fremstilling af et pudremiddel indeholdende 10% af den aktive bestanddel. I brug påføres produktet direkte.

Den fungicide virkning af forbindelserne ifølge opfindelsen belyses ved hjælp af følgende forsøg:

15 Forsøg 1.Test angående bekæmpelse af grå mug på bønne.

De angrebne blade af havebønne (*Phaseolus vulgaris*) blev neddyppet i ca. 30 sekunder i en vandig suspension fremstillet ved at fortynde et fugtbart pulver til en koncentration på 200 dele pr. million af en testforbindelse. Efter lufttørring blev de behandlede blade podet med mycelium af *Botrytis cineria* og holdt ved 20°C i et fugtigt rum. Effekten blev checket 4 dage efter podningen. Resultaterne er vist i tabel 3.

Bekæmpelsesværdien beregnes som følger:

$$30 \quad \left(1 - \frac{\text{gennemsnit af læsionsdiameter på behandlet}}{\text{gennemsnit af læsionsdiameter på ubehandlet}} \right) \times 100$$

Forsøg 2.Test vedrørende bekæmpelse af pulvermeldug hos agurk

5 Blade på agurkekimplanter i potte (varietet: Satsukimidori) ved 1-2 bladstadiet blev sprøjtet med en vandig suspension (5 ml/potte) fremstillet ved at fortynde et fugtbart pulver til en koncentration på 100 dele pr. million af en testforbindelse. Efter lufttørring blev de behandlede blade podet med konidier af *Sphaerotheca fuliginea* og holdt i ni dage ved 25°C i drivhus. Bekæmpelseeffekten blev derpå undersøgt. Resultaterne er vist i tabel 3.

Sygdomsalvoren registreres ved hjælp af følgende indekser.

15

0	(rask)
0,5	færre end 4 skader pr. blad
1	infektion mindre end 10% af blad
2	infektion mindre end 25%
20	3 infektion mindre end 50%
	4 infektion mere end 51%

Bekæmpelsesværdien beregnes som følger:

25

$$\left(1 - \frac{\text{sum af indekser på behandlet}}{\text{sum af indekser på ubehandlet}}\right) \times 100$$

30

35

Forsøg 3.Test vedrørende bekæmpelse af Rhizoctonia sorte ben hos agurk

5 Agurkekimplanter (varietet: Suvo) i kimbladsstadiet blev be-
handlet ved at indsprøjte en vandig suspension indeholdende en
testforbindelse i en koncentration på 100 dele pr. million i
10 jorden (10 ml/potte med 7 kimplanter) efter podning med myce-
lia af Rhizoctonia solani. Bekæmpelsesvirkningen blev vurde-
reret 4 dage efter podningen. Resultaterne er vist i tabel 3.

Bekæmpelsesværdien beregnes som følger:

15 $(1 - \frac{\text{antallet af raske planter på behandlet}}{\text{antallet af raske planter på ubehandlet}}) \times 100$

20

25

30

35

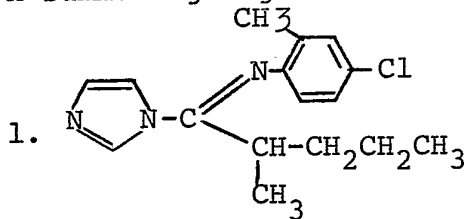
Tabel 3.

Forbindelse nummer	Bekæmpelsesværdi (%)		
	Forsøg 1	Forsøg 2	Forsøg 3
1	99		
2		93	84
3	100	97	100
4	100	100	
5	100	100	
6	100	100	
7	100	100	100
8	100	100	
9	100	100	100
10	100	95	
11	100	100	100
12	100	95	
13	100		89
14	100	100	100
15	100	95	
16	100	95	100
17	100	100	100
18	100	100	100
19	100	95	100
20	100	100	100
21	100	100	86
22	100	100	100
23	100	100	100
24	100	100	86
25	100	100	100
26	100		
27	100	100	95
28	100		89
29	100		100
30	100		87
36		95	
37	93	100	100
38	95	100	100
39	100	100	100

Tabel 3 (fortsat)

Forbindelse nr.	Bekæmpelsesværdi (%)		
	Forsøg 1	Forsøg 2	Forsøg 3
40	95	100	100
41		100	79
42		90	86
43		95	100
45	100	100	
46	100	100	
56	100	100	100
57	100	100	100
58	100	100	100
59	100	100	100
60	100	100	100
61	100	100	100
62	100	100	100
63	100	100	100
64	100	100	
82	96	100	
83		100	
Sammenligningsforbindelse *			
1		63	0 **
2	90		
3		90	
4			90
ubehandlet	0	0	0

* Sammenligningsforbindelse

Japansk patentansøgning nr.
39674/77

2. Euparen: N'-dichlorfluormethylthio-N,N-dimethyl-N'-phenylsulfamid.

3. Morestan: 6-methyl-1,3-dithiol[4,5-b]quinoxalin-2-on.

4. PCNB: Pentachlornitrobenzen.

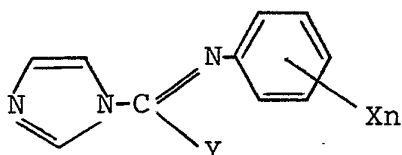
** Fytotoksicitet blev konstateret.

5 P a t e n t k r a v .

1. Imidazolforbindelse, der skal anvendes som fungicid, k e n d e t e g n e t ved, at den er valgt fra den gruppe, som består af

(a) imidazolforbindelser med den almene formel

15



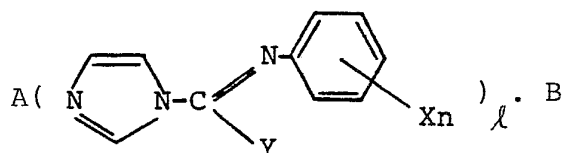
20

hvor X er den samme eller forskellige substituer valgt fra den gruppe, som består af halogen, (C₁₋₃)alkyl, nitro og (C₁₋₃)halogenalkyl, n er en eller to, og Y er valgt fra den gruppe, som består af (C₁₋₈)alkoxy(C₁₋₆)alkyl, (C₂₋₄)alkenyl-oxo(C₂₋₆)alkyl, (C₇₋₁₃)phenoxyalkyl, methyl- eller chloresubstitueret (C₇₋₁₃)phenoxyalkyl og benzyl, med det forbehold, at Xn er trifluormethyl i 2-stillingen og chlor i 4-stillingen, når Y er benzyl, og

25

(b) metalkomplekser af imidazolforbindelserne i (a) med formlen

30



35

hvor A er et bivalent eller trivalent metalatom, B en anionkomponent af saltet og λ svarer til valenstallet for A i saltet AB.

2. Fungicidt produkt, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter en inaktiv bærer og mindst en forbindelse ifølge krav 1.

3. Fremgangsmåde til bekæmpelse af svampe, k e n d e t e g -
n e t ved, at man til stedet, som skal beskyttes, tilfører en
effektiv mængde af en forbindelse ifølge krav 1 eller et pro-
dukt ifølge krav 2.

5

10

15

20

25

30

35